

明 細 書

触媒及び該触媒の調製方法並びに該触媒を用いた低級炭化水素の製造方法

技術分野

本発明は、ジメチルエーテル及び／又はメタノールからの脱水反応により低級炭化水素を合成する工程で用いられるゼオライト触媒及び該触媒の調製方法並びに該触媒を用いた低級炭化水素の製造方法に関する。

本願は、２００３年１１月５日に出願された特願２００３－３７５６６６号に対し優先権を主張し、その内容をここに援用する。

背景技術

米国モービルオイル社により、ゼオライト触媒を用いてメタノールやジメチルエーテルからガソリンを主成分とする炭化水素を合成する方法が提案されて以来、合成ゼオライト触媒の調製やこの触媒を用いた炭化水素の製造方法の研究が進められてきた。合成ゼオライト触媒の調製方法としては、ゼオライトの原料となる成分を混合させて原料液を形成した後、高温加熱して混合原料液中に結晶を形成させるいわゆる「水熱合成法」が一般的に知られている。

この水熱合成法により調製した合成ゼオライト触媒のなかでも、ジメチルエーテル及び／又はメタノールからエチレン、プロピレンなどの低級不飽和炭化水素の合成に用いる触媒として、アルカリ土類金属含有ゼオライト触媒とこの触媒を用いたオレフィンの製法が提案されている（特許文献１：特公昭６３－３５５７０号公報）。

しかしながら、特許文献１に係る触媒にあつては、触媒表面に炭素質が析出することにより低級炭化水素の合成反応に対して有効に作用する活性点（酸点等）が被毒されるため、触媒寿命が短かいという問題があった。

発明の開示

本発明は、上記従来技術の問題点に鑑み、ジメチルエーテル及び／又はメタノ

ールから合成される低級炭化水素の収率が高いゼオライト触媒であって、触媒の平均粒子径が小さく、かつ触媒寿命を向上させることができるアルカリ土類金属含有MFI構造ゼオライト触媒及びこの触媒の調製方法並びにこの触媒を用いた低級炭化水素の製造方法を提供することを目的とする。

本発明は、ジメチルエーテル及び／又はメタノールから低級炭化水素を合成する際に用いられるアルカリ土類金属含有MFI構造ゼオライト触媒であって、Si/AI原子比が30～400、アルカリ土類金属/AI原子比が0.75～1.5であり、平均粒子径が0.05～2 μ mである。

また、本発明は、ジメチルエーテル及び／又はメタノールから低級炭化水素を合成する際に用いられるアルカリ土類金属含有MFI構造ゼオライト触媒の調製方法であって、SiO₂源と、金属酸化物源と、アルカリ源と、骨格構造調整剤を含有するゼオライト原料液に、アルカリ土類金属塩と、ゼオライト種結晶を共存させて合成する。

さらに、本発明は、ジメチルエーテル及び／又はメタノールから低級炭化水素を合成する低級炭化水素の製造方法であって、前に述べたアルカリ土類金属含有MFI構造ゼオライト触媒を用い、前記低級炭化水素が炭素数2～4の不飽和炭化水素であって、供給される前記ジメチルエーテル及び／又は前記メタノールに含有される炭素に対する、前記低級炭化水素に含有される炭素の質量基準の収率が60%以上である。

本発明のゼオライト触媒及びこの触媒の調製方法によれば、触媒の平均粒子径が小さく、かつ触媒寿命が向上したアルカリ土類金属含有MFI構造ゼオライト触媒となる。そして、ジメチルエーテル及び／又はメタノールから低級炭化水素を合成する際に、この触媒を用いることにより、炭素数2～4の不飽和炭化水素が高い収率で得られると共に、触媒寿命の向上により触媒の再生周期が長くなり再生回数が減少するため、生産効率が向上し製造コストも削減できる低級炭化水素の製造方法となる。

図面の簡単な説明

図1は、実施例1の合成ゼオライトの電子顕微鏡写真である。

図2は、比較例1の合成ゼオライトの電子顕微鏡写真である。

発明を実施するための最良の形態

以下、図面を参照しつつ、本発明の好適な実施例について説明する。ただし、本発明は以下の各実施例に限定されるものではなく、例えばこれら実施例の構成要素同士を適宜組み合わせてもよい。

本発明のアルカリ土類金属含有MFI構造ゼオライト触媒にあつては、Si/AI原子比が30～400、アルカリ土類金属/AI原子比が0.75～1.5であり、平均粒子径が0.05～2 μ mである。

なお、MFI構造とは、国際ゼオライト学会において定義された骨格構造名称である。

本発明のアルカリ土類金属含有MFI構造ゼオライト触媒にあつては、SiとAIとの原子比(Si/AI)は30～400である。Si/AI原子比が30未満であると有効酸点の増加により触媒への炭素質析出が促進されて触媒寿命の早期劣化が起り、400を超えると有効酸点の減少による触媒活性の低下が引き起こされる。

また、本発明のアルカリ土類金属含有MFI構造ゼオライト触媒にあつては、アルカリ土類金属(以下、「M」という。)とAIとの原子比(M/AI)は0.75～1.5である。M/AI原子比が0.75未満であると触媒の寿命が低下し、かつジメチルエーテル及び/又はメタノールから合成される低級不飽和炭化水素の収率が低くなり、一方、M/AI原子比が1.5を超えると触媒を調製するのが難しい。MFI構造ゼオライト触媒にアルカリ土類金属を含有させることで、ジメチルエーテル及び/又はメタノールから炭素数の短い低級の不飽和炭化水素を合成することができる。

さらに、本発明のアルカリ土類金属含有MFI構造ゼオライト触媒にあつては、平均粒子径は0.05～2 μ mである。そのなかでも、好ましい平均粒子径は0.1～1.5 μ mであり、より好ましいのは0.1～1 μ mである。触媒平均粒子径を小さくすることにより、触媒寿命を向上させることができる。

本発明のアルカリ土類金属含有MFI構造ゼオライト触媒は、プロトン型であ

る。触媒をプロトン型とすることで、低級炭化水素製造の触媒活性が高くなる。

本発明のアルカリ土類金属含有MFI構造ゼオライト触媒の調製方法は、ゼオライト原料液にアルカリ土類金属塩とゼオライト種結晶を共存させ混合する混合工程と、この混合液を容器中自己圧力下で加熱して水熱処理する合成工程と、水熱処理後の反応生成物を乾燥・焼成する工程の各工程から構成される。

[ゼオライト原料液の調製]

本発明に用いるゼオライト原料液には、 SiO_2 源と、金属酸化物源と、アルカリ源と、骨格構造調整剤が含まれる。ゼオライト原料液成分中の SiO_2 源としては、水ガラス、シリカゾル、シリカゲル、シリカ等が挙げられる。そのなかでも、水ガラスとシリカゾルが好ましい。また、これらの SiO_2 源を単独、又は2種類以上混合して用いてもよい。

本発明に用いるゼオライト原料液成分中の金属酸化物源としては、アルミニウム、チタン、ガリウム等からなる水溶性の金属塩が挙げられる。そのなかでも、3価の金属酸化物が好ましく、アルミニウム塩がより好ましい。具体例としては、硝酸アルミニウム、硫酸アルミニウム、アルミン酸ナトリウム、アルミナゾル等が挙げられる。また、これらの金属酸化物源を単独、又は2種類以上混合して用いてもよい。

本発明に用いるゼオライト原料液成分中のアルカリ源としては、水ガラス中の酸化ナトリウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、アルミン酸ナトリウム、塩化ナトリウム、塩化カリウム等が挙げられる。これらのアルカリ源を単独、又は2種類以上混合して用いてもよい。

本発明に用いるゼオライト原料液成分中の骨格構造調整剤とは、所望の骨格構造のゼオライト触媒を合成するために添加される成分である。MFI構造ゼオライト触媒を合成する具体例としては、テトラプロピルアンモニウム化合物が挙げられる。そのなかでも、臭化テトラプロピルアンモニウムが好ましい。

これらのゼオライト原料液の各供給源と水とを所望の割合に混合し、ゼオライト原料液として用いる。

なお、本発明に用いるゼオライト原料液には、上記成分の他に硫酸や硝酸等の酸源等を添加することができる。

本発明に用いるゼオライト原料液に含有させるアルカリ土類金属塩としては、カルシウム、ストロンチウム、マグネシウム、バリウム等の酢酸塩、プロピオン酸塩等の有機塩やこれらの塩化物、硝酸塩等の無機塩が挙げられる。低級炭化水素収率及び触媒寿命の観点から、そのなかでも、カルシウム、ストロンチウムの塩が好ましく、カルシウムの酢酸塩がより好ましい。アルカリ土類金属塩の含有量については、上記で述べたように合成ゼオライト触媒中のアルカリ土類金属/A 1 原子比が0.75~1.5となるようにアルカリ土類金属塩を添加する。本発明においては、アルカリ土類金属塩をゼオライト原料液と混合させて水熱処理することで、アルカリ土類金属で修飾されたゼオライト触媒を得ることができる。

本発明のゼオライト原料液に共存させるゼオライト種結晶としては、フェリエライト構造、モルデナイト構造、MFI構造等の骨格構造のゼオライトが挙げられる。そのなかでも、結晶化の容易性・安定性の点から、MFI構造ゼオライトが好ましい。

また、ゼオライト種結晶の添加量は、ゼオライト種結晶を添加せずに合成したアルカリ土類金属含有MFI構造ゼオライト触媒量の1~60質量%に相当する。ゼオライト種結晶の添加量が1質量%未満であると合成ゼオライト触媒を微細化することができず、60質量%を超えると合成ゼオライト触媒中のアルカリ土類金属含有ゼオライトの含有量が減少するため性能上好ましくない。

また、ゼオライト種結晶の大きさについては、平均粒子径が1.5 μm 以下であるのが好ましく、0.5 μm 以下であるのがより好ましい。ゼオライト原料液に平均粒子径が1.5 μm 以下のゼオライト種結晶を共存させることで、合成ゼオライト触媒の平均粒子径を0.05~2 μm とすることができ、触媒寿命を向上させることができる。

さらに種結晶の使用に当たって、種結晶を原料液中に効率よく分散させるため、事前に種結晶に対し液中にて超音波照射、ジェットミルなどの処理を行い、結晶の凝集した粒子をできる限り単独分散させることが効果的である。

[ゼオライト触媒の調製工程]

本発明のアルカリ土類金属含有MFI構造ゼオライト触媒の調製工程は、以下のとおりである。まず、100モル部の SiO_2 源と、0.2~4.0モル部の

金属酸化物源と、2～1000モル部のアルカリ源と、2～200モル部の骨格構造調整剤を含むゼオライト原料液を水に溶かし、そのなかに0.1～60モル部のアルカリ土類金属塩と、種結晶を添加せずに合成した場合に生成するゼオライト量の1～60質量%に相当する量のゼオライト種結晶とを共存させ、攪拌する。この混合工程により、ゼオライト原料液とアルカリ土類金属塩とゼオライト種結晶とを含有する混合液は、水性ゲル混合物となる。

次いで、この水性ゲル混合物を容器に移し、自己圧力下で60～250℃で1～200時間加熱・攪拌して水熱合成する。水熱合成した反応生成物を濾過又は遠心分離により分離し、水洗した後、乾燥させ、300～700℃で1～100時間焼成する。これらの工程を経て、アルカリ土類金属含有MFI構造ゼオライト触媒が調製される。

なお、アルカリ土類金属含有MFI構造ゼオライト触媒をプロトン型とする場合には、上記乾燥・焼成工程の後、反応生成物を酸処理する工程又はアンモニウム型にイオン交換する工程と再度乾燥・焼成する工程とを加える。酸処理には、塩酸、硫酸、硝酸等の無機酸やギ酸、酢酸等の有機酸を用いるが、そのなかでも、塩酸が好ましい。また、アンモニウム型へのイオン交換は、アンモニウム水、塩化アンモニウム、硝酸アンモニウム、硫酸アンモニウム等のアンモニウム塩の水溶液中にて実施する。

[低級炭化水素の製造方法]

本発明で得られたアルカリ土類金属含有MFI構造ゼオライト触媒を用いてジメチルエーテル及び／又はメタノールから低級炭化水素を合成するには、ジメチルエーテル及び／又はメタノールをガスとして供給し、前記触媒と接触させる。具体例としては、固定床反応方式、流動床反応方式等が挙げられる。

反応については、広い範囲の温度・圧力条件で行うことができる。そのなかでも、反応温度にあつては、300～750℃の範囲が好ましく、400～650℃がより好ましい。300℃未満の温度ではエネルギー的に有利であるが、触媒の活性が不十分だからである。一方、750℃を超える温度では、コーキング速度が大きく、劣化が速いことや触媒の変質（構造破壊等）が起きるからである。原料となるジメチルエーテル及び／又はメタノールを、水蒸気、不活性ガス等で希

釈して触媒上に供給することができる。固定床反応器にて連続的に行う場合、単位触媒質量、単位時間あたりに供給されるジメチルエーテル（以下、「DME」という。）相当質量である重量基準空間速度（以下、「WHSV」という。）については、 $0.025 \sim 50 \text{ g-DME}/(\text{g-触媒} \cdot \text{時間})$ であるのが好ましい。WHSVが $0.025 \text{ g-DME}/(\text{g-触媒} \cdot \text{時間})$ 未満では、反応器の単位容積当たりの生産性が低いため経済的でなく、 $50 \text{ g-DME}/(\text{g-触媒} \cdot \text{時間})$ を超えると十分な触媒寿命や触媒活性が得られないからである。また、触媒上で生成した反応物は、公知の分離精製法により分離できる。

本発明においては、上記アルカリ土類金属含有MFI構造ゼオライト触媒を用いることで、ジメチルエーテル及び／又はメタノールの原料から低級炭化水素を高い収率で合成することができる。本発明の低級炭化水素製造方法によれば、炭素数2～4の不飽和炭化水素の供給ジメチルエーテル及び／又はメタノール含有炭素質量基準の収率は60%以上となる。

実施例

以下、実施例により、本発明をさらに詳しく説明する。本発明は、下記実施例に何ら制限されるものではない。

[実施例1]

〈ゼオライト触媒の調製〉

特許文献1（特公昭63-35570号公報）の調製例に基にした改良調製法により調製を行った。

9.50gの $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ と、10.92gの $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ とからなるゼオライト原料液を750gの水に溶かし、これに、水333g中に500gのキャタロイドSi-30水ガラス（触媒化成工業製）を溶かした溶液と、6質量%NaOH水溶液177.5gと、21.3質量%臭化テトラプロピルアンモニウム水溶液317.6gと、ゼオライト種結晶として平均粒子径 $0.5 \mu\text{m}$ のアンモニウム型のMFI構造ゼオライト（Zeolyst社製、Si/Al原子比は70）15.0g（種結晶を添加せずに合成したゼオライト触媒量の10質量%に相当する量）とを攪拌しながら加えて、水性ゲル混合物を

得た。

次いで、この水性ゲル混合物を3 Lオートクレーブ容器に入れ、自己圧力下で160℃で18時間攪拌して水熱合成を行った。

水熱合成による白色固体生成物を濾過・水洗した後、120℃で5時間乾燥し、空气中で520℃で10時間焼成した。

焼成したものを0.6 N塩酸中へ浸漬させ、室温で24時間攪拌させてゼオライトの型をプロトン型とした。

その後、生成物を濾過・水洗の後、120℃で5時間乾燥し、空气中で520℃で10時間焼成して、プロトン型アルカリ土類金属含有MFI構造ゼオライト触媒を得た。

原料仕込み時のSiとAlとの原子比Si/Al及びCaとAlとの原子比Ca/Al並びに合成したゼオライト触媒中の原子比Si/Al及び原子比Ca/Alを、それぞれ表1に示す。原料仕込み時の各原子比にあつては、材料の純度と質量とから計算して求めた。また、合成後の各原子比については、蛍光エックス線分析装置で測定して求めた。

調製したゼオライト触媒の平均粒子径を走査型電子顕微鏡により測定し、比表面積をBET吸着法により測定した。触媒の“平均粒子径(μm)”と“比表面積(m²/g)”を表1に示す。また、実施例1で調製したゼオライト触媒の電子顕微鏡写真を図1に示す。

〈触媒性能試験〉

触媒性能を測定するため、調製したプロトン型アルカリ土類金属含有MFI構造ゼオライト触媒を用いて、ジメチルエーテルから低級炭化水素を合成した。低級炭化水素の合成は、固定層型反応器で行った。ジメチルエーテルを637 Ncm³/時間及び窒素を637 Ncm³/時間の流量で混合させて反応管に送り、温度530℃、常圧で触媒と反応させた。触媒量に対する原料のジメチルエーテル(DME)供給量比である重量基準空間速度(WHSV)については、2.4 g-DME/(g-触媒・時間)とした。

反応開始時からジメチルエーテルの転化率が99.9%未満になるまでに触媒1g当たりが処理したジメチルエーテル質量を、“触媒寿命”と定義した。この

単位は「g-DME/g-触媒」で表される。また、“C2-C4オレフィン収率(%)”とは、反応開始から10～15時間までの反応安定時において、ガスクロマトグラフィー分析により測定された炭素数2～4からなる不飽和炭化水素の供給ジメチルエーテル及び／又はメタノール含有炭素質基準の収率(%)であると定義した。

“触媒寿命(g-DME/g-触媒)”と“C2-C4オレフィン収率(%)”を表1に示す。

[表1]

			実施例1	実施例2	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
原料	仕込み原料液中の 原子比	Si/Al	100	100	100	100	100	—
		Ca/Al	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	—
	種結晶の添加量(質量%)		10	50	0	0	0	—
得られた触媒 の物性値	合成ゼオライト中の 原子比	Si/Al	100	110	120	100	110	70
		Ca/Al	3.7	2.5	4.6	1.0	1.8	—
	比表面積(m ² /g)		320	320	310	320	340	420
	平均粒子径(μm)		1.5	0.8	4	8	3	0.5
性能評価	触媒寿命(g-DME/g-触媒)		610	378	270	47	9	204
	C2-C4オレフィン収率(質量%)		79	77	81	61	63	56

〔実施例 2〕

ゼオライト種結晶の添加量を 75 g（種結晶を添加せずに合成したゼオライト触媒量の 50 質量％に当たる。）に変えたこと以外は実施例 1 と同様にして、プロトン型アルカリ土類金属含有 MFI 構造ゼオライト触媒を調製した。触媒の物性値と性能を実施例 1 と同様に評価した。触媒の物性値と触媒性能を表 1 に示す。

〔比較例 1〕

ゼオライト種結晶を添加しないこと以外は実施例 1 と同様にして、プロトン型アルカリ土類金属含有 MFI 構造ゼオライト触媒を調製した（特許文献 1 の実施例 4 の調製例と同様）。触媒の物性値と性能を実施例 1 と同様に評価した。触媒の物性値と触媒性能を表 1 に示す。また、比較例 1 で調製したゼオライト触媒の電子顕微鏡写真を図 2 に示す。

〔比較例 2〕

0.13 g の $Al_2(SO_4)_3$ と、0.35 g の $Ca(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$ とを 10 g の水に溶かしたゼオライト原料液に、40 質量％ SiO_2 水溶液（Snowtex 40）12 g と、28 質量％ $NaOH$ 水溶液 1.2 g と、17 質量％臭化テトラプロピルアンモニウム水溶液 12.8 g とを攪拌しながら加えて、水性ゲル混合物を得た。

次いで、この水性ゲル混合物を小型オートクレーブ容器に入れ、自己圧力下で 175℃ で 48 時間攪拌しながら水熱合成を行った。

実施例 1 と同様の製法で、プロトン型アルカリ土類金属含有 MFI 構造ゼオライト触媒を調製した。触媒の物性値と性能を実施例 1 と同様に評価した。触媒の物性値と触媒性能を表 1 に示す。

〔比較例 3〕

骨格構造調整剤を 17 質量％テトラプロピルアンモニウムヒドロキシド水溶液 16.2 g に変えたこと以外は比較例 2 と同様にして、プロトン型アルカリ土類金属含有 MFI 構造ゼオライト触媒を調製した。触媒の物性値と性能を実施例 1 と同様に評価した。触媒の物性値と触媒性能を表 1 に示す。

〔比較例 4〕

実施例 1 でゼオライト種結晶として用いたアンモニウム型 MFI 構造ゼオライト (Zeolyst 社製) を 520℃ で焼成して、プロトン型 MFI 構造ゼオライト触媒を調製した。触媒の物性値と性能を実施例 1 と同様に評価した。触媒の物性値と触媒性能を表 1 に示す。

実施例 1、2 と比較例 1-3 とを比べると、実施例 1、2 と比較例 1-3 とも比表面積は $320\text{ m}^2/\text{g}$ 付近の値となり、実施例 1、2 と比較例 1-3 とに差は見られなかった。一方、触媒の平均粒子径は各例により異なっていた。

これらのことから、触媒の平均粒子径と比表面積との間には相関関係がないことがわかった。

実施例 1 と比較例 1 とを比べると、合成ゼオライト中の Si/Al 原子比と Ca/Al 原子比については、実施例 1 と比較例 1 とに大きな差は見られなかった。しかし、平均粒子径に関しては、図 1、図 2 から明らかなように、実施例 1 (図 1) の平均粒子径は比較例 1 (図 2) のそれよりも小さく、 $3/8$ 程度であった。また、触媒寿命については、実施例 1 の触媒寿命は、比較例 1 のその 2 倍以上長かった。

さらに、実施例 2 と比較例 1 とを比べると、平均粒子径について、実施例 2 のそれは比較例 1 のものの $1/5$ の大きさであり、触媒寿命に関しては、実施例 2 の値は比較例 1 のその 1.4 倍長かった。

これらのことから、本発明の触媒にあつては、公知のゼオライト触媒よりも平均粒子径が小さく、触媒寿命が長いことが確認された。

C2-C4 オレフィン収率について、実施例 1、2 と比較例 1 とを比べると、収率は 70% 以上であり、これらに大きな差は見られなかった。

このことから、実施例 1、2 の触媒では、60% 以上の高い収率で低級不飽和炭化水素が得られることが確認された。

実施例 1、2 と比較例 4 とを比べると、比較例 4 の触媒の方が実施例 1、2 のものよりも触媒寿命は短く、また、比較例 4 の C2-C4 オレフィン収率は 60% 以下であった。

これらのことから、実施例 1、2 のゼオライト種結晶として用いた比較例 4 におけるプロトン型 MFI 構造ゼオライト触媒よりも、実施例 1、2 におけるプロ

トン型アルカリ土類金属含有MFI構造ゼオライト触媒の方が、触媒性能は高いことが確認された。

請求の範囲

1. ジメチルエーテル及び／又はメタノールから低級炭化水素を合成する際に用いられるアルカリ土類金属含有MFI構造ゼオライト触媒であって、

Si/Al原子比が30～400、アルカリ土類金属/Al原子比が0.75～1.5であり、平均粒子径が0.05～2 μ mである。

2. 請求項1に記載のアルカリ土類金属含有MFI構造ゼオライト触媒であって、前記アルカリ土類金属含有MFI構造ゼオライト触媒が、プロトン型である。

3. ジメチルエーテル及び／又はメタノールから低級炭化水素を合成する際に用いられるアルカリ土類金属含有MFI構造ゼオライト触媒の調製方法であって、

SiO₂源と、金属酸化物源と、アルカリ源と、骨格構造調整剤を含有するゼオライト原料液に、アルカリ土類金属塩と、ゼオライト種結晶を共存させて合成する。

4. 請求項3に記載のアルカリ土類金属含有MFI構造ゼオライト触媒の調製方法であって、

前記ゼオライト種結晶の添加量が、前記ゼオライト種結晶を添加せずに合成したアルカリ土類金属含有MFI構造ゼオライト触媒量の1～60質量%である。

5. 請求項3に記載のアルカリ土類金属含有MFI構造ゼオライト触媒の調製方法であって、

前記ゼオライト種結晶が、MFI構造を有する。

6. ジメチルエーテル及び／又はメタノールから低級炭化水素を合成する低級炭化水素の製造方法であって、

請求項1に記載の前記アルカリ土類金属含有MFI構造ゼオライト触媒を用い、前記低級炭化水素が炭素数2～4の不飽和炭化水素であって、供給される前記ジ

メチルエーテル及び／又は前記メタノールに含有される炭素に対する、前記低級炭化水素に含有される炭素の質量基準の収率が60%以上である。

1/2



1
[X]

2/2

2

